

## การดูดซับของสารแอนทราซีนและไพรีนบนเขม่าจากในน้ำใต้ดินสังเคราะห์ ด้วยเขม่าดีเซลและเขม่าเตาฟืน

นิมนวล มานพ<sup>1)</sup>, ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์<sup>\* 2)</sup>, และ จุไรวัลย์ รัตนพิสิฐ<sup>3)</sup>

### บทคัดย่อ

สารประกอบพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (พีเอเอช) จัดเป็นสารก่อมะเร็งและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรมสามารถเกิดการกระจายตัวสู่สิ่งแวดล้อม โดยทั่วไปแล้วสารประกอบพีเอเอชจะสะสมในดินแล้วเกิดการถ่ายโอนสู่ชั้นน้ำใต้ดิน งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการดูดซับของสารประกอบพีเอเอช 2 ชนิดคือแอนทราซีน ( $C_{14}H_{10}$ ) และไพรีน ( $C_{16}H_{10}$ ) ด้วยกระบวนการแบบแบทช์ในน้ำใต้ดินสังเคราะห์ บนเขม่าสองชนิดคือเขม่าเตาฟืน (RB) จากการเผาไม้ยางพารา และเขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซล (DE) ณ อุณหภูมิห้อง  $28^{\circ}\text{C}$  วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่างๆของเขม่า เช่น องค์ประกอบของธาตุ พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน เก็บรวบรวมข้อมูลของกระบวนการดูดซับ จำลองข้อมูลการดูดซับด้วยสมการไอโซเทอร์มแบบฟรุนดลิช (Fre) และ โพลานีย์ คูบินิน เมนส์ (PDM) พบว่าทั้งสมการ Fre และ PDM สามารถนำมาใช้อธิบายการดูดซับสารประกอบพีเอเอชบนเขม่าในน้ำใต้ดินสังเคราะห์ได้ดี โดยที่ค่า  $K_F$  ในสมการ Fre และค่า  $V_0$  ในสมการ PDM แสดงระดับของปริมาณการดูดซับสารประกอบพีเอเอชบนเขม่า ทั้งนี้ค่า  $K_F$  ของแอนทราซีนบนเขม่าเตาฟืนและบนเขม่าดีเซลมีค่าเท่ากับ 0.97 และ 0.74 และค่า  $V_0$  ของแอนทราซีนบนเขม่าเตาฟืนและบนเขม่าดีเซลมีค่าเท่ากับ 200.30 และ  $187.78\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  ตามลำดับ ในส่วนของค่า  $K_F$  ของไพรีนบนเขม่าเตาฟืนและบนเขม่าดีเซลมีค่าเท่ากับ 0.66 และ 0.62 และค่า  $V_0$  ของไพรีนบนเขม่าเตาฟืนและบนเขม่าดีเซลมีค่าเท่ากับ 50.07 และ  $44.66\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเขม่าเตาฟืนมีความจุในการดูดซับสารประกอบพีเอเอชที่ดีกว่าเขม่าดีเซล และพบว่าการดูดซับของแอนทราซีนบนเขม่าทั้งสองชนิดเกิดขึ้นได้ดีกว่าการดูดซับของไพรีน สำหรับพารามิเตอร์ E ที่แทนค่าเอนทัลปีหรือพลังงานของการดูดซับในแบบจำลอง PDM ได้แสดงให้เห็นว่าค่า E เป็นสมบัติเฉพาะตัวของสารประกอบพีเอเอช เนื่องจากไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อสารพีเอเอชชนิดเดียวกันดูดซับบนเขม่าต่างชนิดกัน ดังที่ค่า E ของแอนทราซีนบนเขม่าเตาฟืนและบนเขม่าดีเซลมีค่าเท่ากับ  $-8.84\text{ kJ mol}^{-1}$  และ  $-8.62\text{ kJ mol}^{-1}$  และค่า E ของไพรีนบนเขม่าเตาฟืน และบนเขม่าดีเซลมีค่าเท่ากับ  $-7.39\text{ kJ mol}^{-1}$  และ  $-7.45\text{ kJ mol}^{-1}$  ตามลำดับ

**คำสำคัญ :** การดูดซับ, พีเอเอช, แอนทราซีน, ไพรีน, เขม่า, ไอโซเทอร์มการดูดซับ

<sup>1)</sup> นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

<sup>2)</sup> ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Corresponding Author, อีเมลล์: lupong.k@psu.ac.th

<sup>3)</sup> ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

## Adsorption of Anthracene and Pyrene from Synthetic Ground Water by Diesel and Biomass Soots

Nimnual Manop<sup>1)</sup> Lupong Kaewsichan<sup>\* 2)</sup> and Juraivan Ratanapisit<sup>3)</sup>

### ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are general toxic to aquatic organisms and many of them are carcinogenic and mutagenic to human. PAHs could be transferred from soil into groundwater through accumulation of PAHs in benthic organism. This study investigated the adsorption of 2 compounds of PAHs that were anthracene ( $C_{14}H_{10}$ ) and pyrene ( $C_{16}H_{10}$ ) in synthetic groundwater on two types of soot, rubber-wood furnaces soot (RB) and diesel engine soot (DE). The experiments were set up at room temperature of  $28^{\circ}\text{C}$ . Characteristics of the soot, such as carbon contents, specific surface area and pore volume were investigated. Adsorption isotherms models, i.e., Freundlich (Fre) and Polanyi-Dubinin-Manes (PDM) were fit well to the experimental data.  $K_F$  in Fre and  $V_o$  in PDM illustrated adsorption degree of the soot in which  $K_F$  of anthracene on RB and on DE were 0.97 and 0.74 and  $V_o$  of anthracene on RB and on DE were 200.30 and  $187.78\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ , respectively. On the other hand,  $K_F$  of pyrene on RB and on DE were 0.97 and 0.74 and  $V_o$  of pyrene on RB and on DE were 50.07 and  $44.66\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ , respectively. Those results have shown that RB conducted adsorption capacities larger than DE, additionally the amount of adsorption of anthracene was higher than that of pyrene in despite of any kind of soot. The parameter E in PDM model was enthalpy or energy of adsorption which is no significant change when the same PAH adsorbed onto the difference soot. These were verified by E of anthracene on RB and DE where values were  $-8.84$  and  $-8.62\text{ kJ mol}^{-1}$  and those of pyrene on RB and DE were  $-7.39$  and  $-7.45\text{ kJ mol}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:** Adsorption, PAHs, anthracene, pyrene, soot, adsorption isotherm

<sup>1)</sup> Master student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University

<sup>\* 2)</sup> Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Corresponding Author, E-mail: lupong.k@psu.ac.th

<sup>3)</sup> Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi

## 1. บทนำ

ในปัจจุบันมีการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง เป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะเชื้อเพลิงปิโตรเลียม เพื่อการขนส่ง กระบวนการอุตสาหกรรมต่างๆ และการหุงต้มในครัวเรือน นอกจากนี้ทั่วประเทศมีการปลูกต้นยางพารา มีโรงงานแปรรูปไม้ยางพาราสำหรับงานเฟอร์นิเจอร์ที่มีการเผาไหม้เศษไม้ยางพาราเป็นจำนวนมาก ในการเผาไหม้เชื้อเพลิงนี้ นอกจากการได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ยังมีผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้อื่นๆอีก เช่น คาร์บอนโมโนออกไซด์ มีเทน ซัลเฟอร์ เขม่า และสารประกอบพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (พีเอเอช) เป็นต้น เขม่าที่เกิดขึ้นนี้เป็นของแข็งที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน เป็นส่วนใหญ่ อาจเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันหรือปฏิกิริยากอนเดนเซชันของเชื้อเพลิง ซึ่งด้วยลักษณะทางกายภาพที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวของเขม่าทำให้มีความสามารถในการดูดซับสารประกอบพีเอเอชเอาไว้บนพื้นผิวได้ ซึ่งสารประกอบพีเอเอชเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีเฉพาะคาร์บอนและไฮโดรเจนเท่านั้นเป็นองค์ประกอบเรียงตัวเป็นวงแหวนเบนซีนมาเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรง มุมงอ หรือเป็นกลุ่มตั้งแต่ 2 วงขึ้นไป เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิง การปล่อยควันเสียจากยานพาหนะ การเผาสารอินทรีย์ต่างๆ ทั้งสารประกอบพีเอเอชและเขม่าเป็นกลุ่มผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ที่มีผลเชิงลบต่อสุขภาพและต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งสารประกอบพีเอเอชนี้มีความเป็นพิษแบบเฉียบพลันและแบบเรื้อรังต่อสิ่งมีชีวิต (Grathwohl and Rahman, 2002) เป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) สารเบี่ยงเบนพันธุกรรม (mutagen) และทำให้ทารกในครรภ์มีรูปร่างผิดปกติ (teratogen) ทั้งสารประกอบพีเอเอชและเขม่าสามารถเกิดการกระจายสู่สิ่งแวดล้อมทั่วไปสะสมในดินและเกิดการถ่ายโอนสู่ชั้นน้ำใต้ดินได้

ในอุตสาหกรรมเคมีมีการใช้สารประกอบพีเอเอชกันอย่างหลากหลาย ในงานวิจัยนี้เลือกสารแอนทราซีน ( $C_{14}H_{10}$ ) และไพรีน ( $C_{16}H_{10}$ ) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลและขนาดของโมเลกุลต่างกันเป็นตัวแทนของสารประกอบพีเอเอชอื่นๆ โดยแอนทราซีนประกอบด้วยวงแหวน 3 วง เรียง

ตัวกันในแนวเส้นตรงในขณะที่ไพรีนประกอบด้วยวงแหวน 4 วงเรียงตัวแบบแน่น เนื่องจากทั้งสารประกอบพีเอเอชและเขม่ามีต้นกำเนิดจากการเผาไหม้ ทั้งสารประกอบพีเอเอชและเขม่าจะสะสมในส่วนของผิวดินและชั้นน้ำใต้ดิน สารประกอบพีเอเอชมีความดันไอสูงจึงไม่ระเหย ณ สภาวะอุณหภูมิของโลก สภาวะความไร้ชีวิตของสารพีเอเอชทำให้โอกาสที่จะปนเปื้อนบนเขม่าหรือโคลนตมและส่งผ่านวงจรอาหารของสัตว์น้ำและของคนได้ ในขณะที่สภาวะสมดุลของสารประกอบพีเอเอชระหว่างเขม่าหรือโคลนตมกับวัฏภาคน้ำในชั้นน้ำใต้ดินจะสามารถทำนายระดับของความปนเปื้อนของสารประกอบพีเอเอชในชั้นดินได้ การปนเปื้อนของสารประกอบพีเอเอชในน้ำใต้ดินมีแนวโน้มที่จะส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในระยะยาวเนื่องจากการปลดปล่อยของสารประกอบพีเอเอชออกมาอย่างสม่ำเสมอและสะสมมากขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งอาจเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ ทำให้เกิดความเสี่ยงในการที่จะนำมาใช้บริโภคอุปโภค

มีรายงานการใช้แบบจำลองสำหรับไอโซเทอร์มการดูดซับ (adsorption isotherm) หลายแบบเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารประกอบพีเอเอชในน้ำและตัวดูดซับของแข็งหลายชนิดเช่นเขม่า ไม้แอสเพน (aspen wood) ดินและตะกอนดิน ซีโอไลต์ และถ่านไม้ (Bucheli, 2000; Boving, 2004; Grathwohl, 2002; Kleineidam, 2002; Sun, 2008) งานวิจัยนี้เลือกใช้แบบจำลอง 2 แบบ คือไอโซเทอร์มการดูดซับของฟรอนดลิช (Fre) (Boving, 2004, Grathwohl, 2002) ซึ่งเป็นสมการเอนไพริกัล และไอโซเทอร์มการดูดซับของโพลานี-คูบินิน-เมนส์ (PDM) (Kleineidam, 2002) ซึ่งรวมเอาสมบัติด้านเคมีกายภาพของสารประกอบพีเอเอชมาเป็นพารามิเตอร์ด้วย แบบจำลองทั้งสองชนิดแสดงได้ดังนี้

$$\text{สมการแบบฟรอนดลิช: } C_{s,eq} = K_F C_{w,eq}^{1/n} \quad (1)$$

เมื่อ  $C_{s,eq}$  ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) และ  $C_{w,eq}$  ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) คือความเข้มข้นของสารละลายและปริมาณของสารประกอบพีเอเอชที่ถูกดูดซับที่เวลาสมดุล ตามลำดับ  $1/n$  คือค่าคงที่

ที่แสดงความถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิวและ  $K_F$  คือค่าคงที่การดูดซับแบบ Fre

สมการ PDM:

$$C_{s,eq} = V_o \rho_o \exp \left[ \frac{-RT \left( -\ln \frac{C_{w,eq}}{S_{scl}} \right)}{E} \right]^2 \quad (2)$$

เมื่อ  $V_o$ ,  $\rho_o$ ,  $E$ ,  $S_{scl}$ ,  $R$  และ  $T$  คือปริมาตรสูงสุดของสารประกอบฟีนอลที่ดูดซับต่อกรัมของเขม่า ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ), ความหนาแน่นของสารฟีนอล ( $\text{g cm}^{-3}$ ), พลังงานที่ใช้ในการดูดซับ ( $\text{J mol}^{-1}$ ) ค่าการละลายของของเหลว ณ สภาวะต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง (subcooled liquid) ของสารประกอบฟีนอล ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) ค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) และอุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) ตามลำดับ

## 2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### 2.1 การเก็บตัวอย่างเขม่า

เขม่าจากเครื่องยนต์ดีเซล (DE) เก็บจากท่อไอเสียเครื่องยนต์ดีเซลโดยใช้แปรงล้างขวดดูดเขม่าออกจากท่อไอเสีย ส่วนเขม่าเตาฟืน (RB) เก็บจากเตาเผาฟืนในโรงงานอบไม้ยางพารา โดยใช้แปรงล้างขวดดูดเขม่าออกจากปล่องควัน

### 2.2 การเตรียมตัวอย่างเขม่า

นำเขม่าจากทั้ง 2 แหล่ง มาแช่น้ำกลั่นที่ปราศจากไอออน (Jonker and Koelmans, 2002) เฉพาะส่วนที่จมเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงที่มีความเร็วรอบ 2600 rpm เป็นเวลา 20 นาที เทน้ำและเขม่าที่ลอยทิ้ง เขม่าส่วนที่จมใช้สำหรับหาค่าความสามารถในการดูดซับ นำเขม่าจมที่ได้ไปแช่น้ำกลั่น (ที่มีเฉพาะไอออนจากเกลือ  $\text{CaCl}_2$  ละลายอยู่  $0.01 \text{ mol l}^{-1}$  เพื่อควบคุมความแรงไอออนิกของน้ำให้ใกล้เคียงกับสภาพของน้ำใต้ดิน) เขย่าเป็นเวลา 24 h ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกน้ำออกจากเขม่า และนำไปอบในตู้อบเพื่อระเหยน้ำออกที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  ภายใต้ความดันบรรยากาศเป็น

เวลา 48 h ทำการสกัดแยกเอาสารประกอบฟีนอล และสารอื่นๆที่ตกค้างออกด้วยอุปกรณ์ชอกซ์เลตใช้ตัวสกัดคือโทลูอีนผสมกับเมทานอลในอัตราส่วน 1:6 สกัดเป็นเวลา 24 h แล้วนำเขม่าที่ได้มาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 h



รูปที่ 1 ชุดอุปกรณ์การสกัดชอกซ์เลต

### 2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและลักษณะทางกายภาพของเขม่า

1. วิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (%CHN) โดยใช้เครื่อง CHNS/O รุ่น Thermo Quest FlashEA 1112
2. ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่อง BET Surface Area Analyzer (SA 3100) โดยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET)

### 2.4 การศึกษาไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption Isotherm)

การหาเวลาในการเข้าสู่สมดุลของการดูดซับสารประกอบฟีนอลในน้ำใต้ดินสังเคราะห์บนเขม่าที่ใช้ในการทดลองทั้ง 2 ชนิด ทำโดยเตรียมสารละลายมาตรฐานของสารประกอบฟีนอลเข้มข้น  $100 \text{ mg l}^{-1}$  ในเมทานอล  $100 \text{ cm}^3$  น้ำใต้ดินสังเคราะห์เตรียมจากน้ำปลอดไอออนที่เติมแคลเซียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น  $0.01 \text{ mol l}^{-1}$  และโซเดียมแอสไซด์ ( $\text{NaN}_3$ ) ปริมาณ  $0.025 \text{ g}$  ต่อสารละลาย  $1000 \text{ cm}^3$  (Sun and Zhou, 2008) เจือจางสารละลายมาตรฐานของสารประกอบฟีนอลในน้ำใต้ดินสังเคราะห์ให้มีความเข้มข้น 10, 25, 50, 75 และ  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  นำเขม่า

เดิมลงในสารละลายของสารประกอบพีเอเอชที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้เขม่า 0.8000 g ต่อสารละลาย 1,000 cm<sup>3</sup> เขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่อุณหภูมิห้องและทำการเก็บตัวอย่างสารละลายของสารประกอบพีเอเอชที่เหลือหลังการดูดซับปริมาตร 1 cm<sup>3</sup> ที่เวลาต่างๆ จนถึงเวลาที่เวลา 240 h สำหรับสารแอนทราซีนและที่เวลา 288 h สำหรับสารไพรีน นำสารละลาย ไปวิเคราะห์หาค่าความเข้มข้นของสารละลายที่เวลาต่างๆ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC/FID ; SHIMADZU GC-14B, BBT 1.5% Uniport HP 100/120 SUS 2m. x 3mm. I.D.column ) เงื่อนไขการวิเคราะห์คือ อุณหภูมิคอลัมน์ 210 °C, อุณหภูมิอินเจกเตอร์ 240 °C และอุณหภูมิดีเทคเตอร์ 240 °C คำนวณปริมาณของสารประกอบพีเอเอชในวัฏภาคของสารละลาย (C<sub>w</sub>) และวัฏภาคของเขม่า (C<sub>s</sub>) ที่เวลาต่างๆ ด้วยวิธีดุลมวล และวิเคราะห์ความแตกต่างของกระบวนการดูดซับของเขม่าแต่ละชนิดจากค่าที่คำนวณได้ และจากค่าลักษณะจำเพาะที่ตรวจสอบไว้

### 3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 3.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของเขม่า

เขม่าแต่ละชนิดที่ผ่านกระบวนการสกัดด้วยอุปกรณ์ชอกซ์เลตแล้วนำมาวิเคราะห์หาปริมาณธาตุพบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ของเขม่าคือ ธาตุคาร์บอน และมีปริมาณของธาตุไฮโดรเจนเพียงเล็กน้อย โดยเขม่าแต่ละชนิดมีปริมาณธาตุคาร์บอนที่แตกต่างตามแหล่งกำเนิดของเขม่า แสดงดังตารางที่ 1

**ตารางที่ 1** ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (%CHN) ในเขม่า

| ตัวอย่างเขม่า    | ธาตุ<br>(ร้อยละโดยน้ำหนัก) |          |          |
|------------------|----------------------------|----------|----------|
|                  | คาร์บอน                    | ไฮโดรเจน | ไนโตรเจน |
| เขม่าดีเซล (DE)  | 64.43                      | 2.63     | <0.01    |
| เขม่าเตาฟืน (RB) | 22.40                      | 1.51     | <0.01    |

#### 3.2 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET)

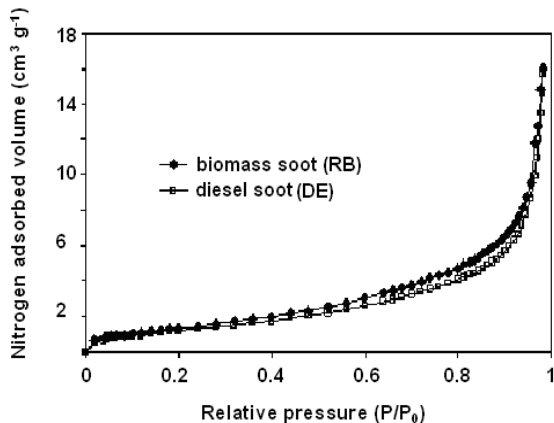
พื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนของเขม่าเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อปริมาณการดูดซับสารประกอบพีเอเอชแสดงดังตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์พบว่าเขม่าทั้งสองชนิดไม่มีรูพรุนไมโครพอร์ (micropore) โดยที่เขม่าเตาฟืน (RB) มีสัดส่วนของรูพรุนมีโซพอร์ (mesopore) ต่อรูพรุนมาโครพอร์ (macropore) มากกว่าของเขม่าดีเซล (DE) ทำให้ความสามารถในการดูดซับสารประกอบพีเอเอชของเขม่าเตาฟืน (RB) มีค่ามากกว่าความสามารถในการดูดซับของเขม่าดีเซล (DE)

**ตารางที่ 2** พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรจำเพาะของ รูพรุนเปิดของเขม่าแต่ละชนิด

| พื้นที่ผิวและปริมาตร<br>รูพรุน                                                  | เขม่าดีเซล<br>(DE) | เขม่าเตาฟืน<br>(RB) |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|
| BET surface area<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )                           | 4.850              | 6.090               |
| mesoporous volume<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )<br>(pore size 2-50 nm)  | 0.01464            | 0.01889             |
| macroporous volume<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )<br>(pore size > 50 nm) | 0.00851            | 0.00660             |

จากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับของไนโตรเจนของเขม่าทั้งสองชนิด จะเห็นได้ว่ามีลักษณะสอดคล้องกับ Type II ของการจำแนก IUPAC (Donohue and Ananovich, 1998) ของวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนที่สามารถอธิบายการดูดซับบนสารที่มีรูพรุนผสมแบบมีโซพอร์และมาโครพอร์ (Long et al., 2008a, 2008b) ในส่วนเริ่มต้นของไอโซเทอร์มการดูดซับนั้นที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P<sub>0</sub>) มีค่าต่ำๆ ไนโตรเจนจะค่อยๆเกิดการดูดซับได้เพิ่มขึ้น และจะเกิดการดูดซับได้เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อความดันสัมพัทธ์มีค่าเพิ่มขึ้นทำให้เห็นถึงกระบวนการดูดซับบนพื้นผิวผสมระหว่างรูพรุนมีโซพอร์และรูพรุนมา-

โครพอรัส (Wikipedia, 2008) ซึ่งเป็นกลไกในการเติมเต็มรูพรุน (pore filling) รวมทั้งแสดงให้เห็นถึงการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวผสมดังกล่าวอีกด้วย



รูปที่ 2 การดูดซับของไนโตรเจนบนพื้นผิวของเขม่าเตาฟืน (RB) และเขม่าดีเซล (DE)

### 3.3 ผลการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับ

การเข้าสู่สมดุลของสารประกอบฟีนอลบนเขม่า จากรูปที่ 3 พบว่าสารละลายแอนทราซีนใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุล 240 ชั่วโมง ในขณะที่สารละลายไพรีนใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุล 288 ชั่วโมง การเข้าสู่ภาวะสมดุลนานกว่าของไพรีนอาจเนื่องจากมีโมเลกุลขนาดใหญ่กว่าแอนทราซีน ซึ่งขั้นตอนในการดูดซับในรูพรุนมีไซพอร์สจะใช้เวลาานกว่า ค่าพารามิเตอร์ต่างๆของสมการไอโซเทอร์มการดูดซับได้แสดงดังตารางที่ 3

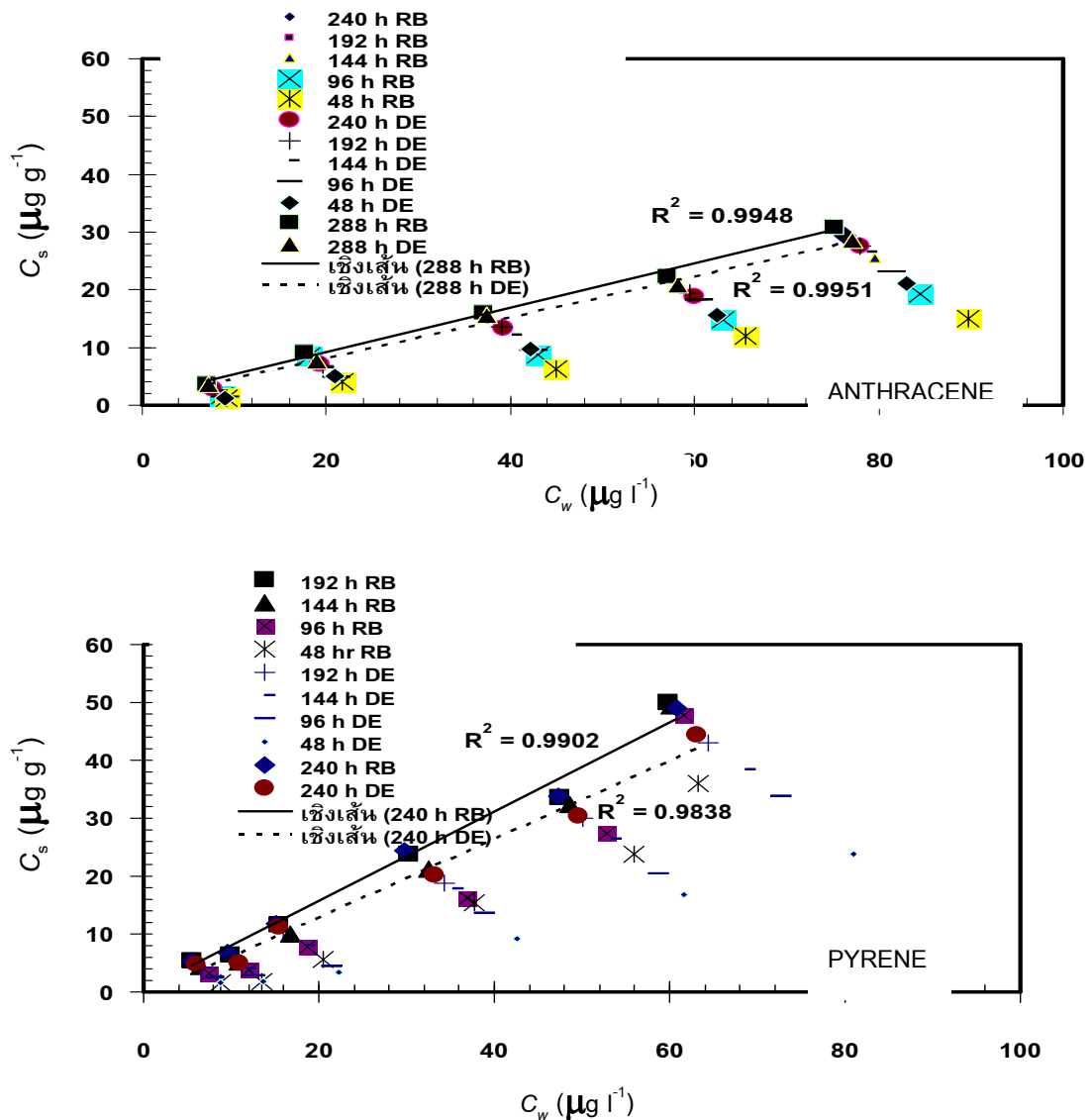
จากตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่าค่า  $K_F$  และ ค่า  $V_o$  ที่เป็นตัวที่บ่งบอกถึงความสามารถในการดูดซับสารประกอบฟีนอล พบว่าเขม่าเตาฟืน (RB) มีค่า  $K_F$  และ ค่า  $V_o$  สูงกว่าเขม่าดีเซล (DE) ซึ่งจะแสดงให้เห็นได้

ว่า RB มีความจุการดูดซับสารละลายได้ดีกว่า DE เนื่องจากค่าพื้นที่ผิว BET ของ RB มีค่าสูงกว่าอีกทั้งสัดส่วนของรูพรุนมีไซพอร์สต่อรูพรุนมาโครพอรัสของ BB ก็มีค่ามากกว่า พื้นที่ผิว BET และขนาดรูพรุนมีไซพอร์สที่มากกว่าของ RB น่าจะมีผลให้ความสามารถในการดูดซับของ RB มีค่าสูงกว่าของ DE และพิจารณาค่าพลังงานการดูดซับ (E) พบว่าการดูดซับสารประกอบฟีนอลบนเขม่าที่เกิดขึ้นนี้ เป็นการดูดซับที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่อ่อน เนื่องจากมีค่าพลังงานการคายความร้อนค่อนข้างน้อย คือ ค่าพลังงานการคายความร้อนของสารแอนทราซีน เท่ากับ  $-8.62$  และ  $-8.84$   $\text{kJ mol}^{-1}$  และค่าพลังงานการคายความร้อนของสารไพรีน เท่ากับ  $7.45$  และ  $7.39$   $\text{kJ mol}^{-1}$  บนเขม่าดีเซลและเขม่าเตาฟืนตามลำดับ ซึ่งค่าพลังงานการคายความร้อนที่มีค่าน้อยนี้ (ต่ำกว่า  $20$   $\text{kJ mol}^{-1}$ ) (Jonker and Koelmans, 2002) สามารถที่จะบ่งบอกได้ว่าการดูดซับสารประกอบฟีนอลที่เกิดขึ้นบนเขม่านี้ เป็นการดูดซับทางกายภาพ และจากค่า  $1/n$  ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 จะบ่งบอกถึงความแตกต่างกันของตำแหน่งดูดซับ (adsorption site) บนเขม่า นั่นคือสารประกอบฟีนอลสามารถเกาะอยู่รอบ ๆ ผิวของเขม่าได้หลายชั้น หรือในแต่ละชั้นของโมเลกุลสารประกอบฟีนอลจะติดอยู่กับชั้นของโมเลกุลของเขม่าในชั้นก่อนหน้า โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ และจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นที่สูงขึ้นของตัวถูกละลายในสารละลาย ข้อมูลจากการทดลองและกราฟของแบบจำลองแสดงไว้ในรูปที่ 4 โดยที่ข้อมูลจากการทดลองแทนด้วยสัญลักษณ์ต่างๆ แบบจำลอง PDM แทนด้วยเส้นประ ส่วนแบบจำลอง Fre แทนด้วยเส้นทึบ

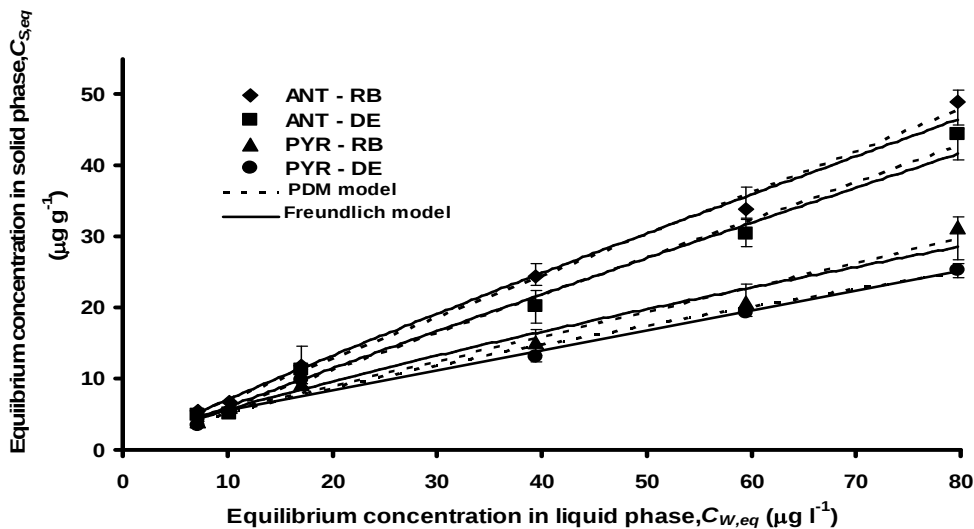
ตารางที่ 3 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ จากไอโซเทอร์มการดูดซับแบบจำลอง Fre และแบบจำลอง PDM

| Soots               | PAHs | Freundlich isotherm |       |       | PDM isotherm                                                             |                                          |                                |       |
|---------------------|------|---------------------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|-------|
|                     |      | $K_F$               | $1/n$ | $R^2$ | subcooled liquid<br>solubility*<br>( $S_{sc,l}$ , $\mu\text{g l}^{-1}$ ) | $V_o$<br>( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | $E$<br>( $\text{J mol}^{-1}$ ) | $R^2$ |
| เขม่าดีเซล<br>(DE)I | ANT  | 0.74                | 0.96  | 0.97  | 6905.61                                                                  | 187.78                                   | -8615.24                       | 0.95  |
|                     | PYR  | 0.62                | 0.88  | 0.99  | 1100.95                                                                  | 44.66                                    | -7449.93                       | 0.98  |
| เขม่าเตา<br>ฟืน(RB) | ANT  | 0.97                | 1.05  | 0.99  | 6905.61                                                                  | 200.30                                   | -8839.33                       | 0.97  |
|                     | PYR  | 0.66                | 0.89  | 0.99  | 1100.95                                                                  | 50.07                                    | -7394.12                       | 0.99  |

\* Solubility data for subcooled liquid; calculated from solubility data (Allen and Smith, 1999)



รูปที่ 3 ไอโซเทอร์มการดูดซับสารประกอบพีเอเอชในน้ำใต้ดินสังเคราะห์บนเขม่าเตาฟืนและเขม่าดีเซล ซึ่งเข้าสู่สมดุลที่เวลาระหว่าง 240 และ 288 ชั่วโมง



รูปที่ 4 สมดุลการดูดซับของสารประกอบพีเอเอชบนเขม่าเตาฟืน (RB) และเขม่าดีเซล (DE)  
ณ อุณหภูมิห้อง ( $28^{\circ}\text{C}$ )

#### 4. สรุปผลการทดลอง

เขม่าเตาฟืนและเขม่าดีเซลมีองค์ประกอบทางเคมีส่วนใหญ่เป็นธาตุคาร์บอน โดยเขม่าดีเซล (DE) มีส่วนประกอบของคาร์บอนประมาณ 3 เท่าของเขม่าเตาฟืน (RB) ในขณะที่พื้นที่ผิว BET ของ RB มีค่าสูงกว่าของ DE พื้นที่ผิวของเขม่าทั้งสองชนิดไม่ปรากฏรูพรุนไมโครพอร์ และสัดส่วนของปริมาตรรูพรุนมีโซพอร์ต่อปริมาตรรูพรุนมาโครพอร์ของ RB มีค่าสูงกว่าของ DE จึงมีความจุในการดูดซับสารประกอบพีเอเอชได้ดีกว่า และการดูดซับที่เกิดขึ้นนี้เป็นการดูดซับทางกายภาพ การใช้แบบจำลอง PDM สามารถแสดงค่าพลังงานการดูดซับดังกล่าวได้ ซึ่งพบว่าแอนทราซีนมีค่าพลังงานการดูดซับมากกว่าไพรีน (ค่าติดลบมากกว่าหรือคายความร้อนมากกว่า) ซึ่งสอดคล้องกับระยะเวลาของการเข้าสู่สมดุลที่พบว่าแอนทราซีนเข้าสู่สมดุลภายใน 240 ชั่วโมง ในขณะที่ไพรีนเข้าสู่สภาวะสมดุลที่ 288 ชั่วโมง พารามิเตอร์  $K_F$  และ  $V_O$  ในสมการแบบจำลอง Fre และแบบจำลอง PDM แสดงความแตกต่างของปริมาณการดูดซับของเขม่าแต่ละชนิด ในขณะที่พารามิเตอร์ E ในแบบจำลอง PDM แสดงค่าพลังงานของการดูดซับในระดับเดียวกันของสารประกอบพีเอเอชชนิดเดียวกันแม้ว่าจะดูดซับบนเขม่า

ต่างชนิดกันก็ตาม การใช้แบบจำลอง PDM อธิบายข้อแตกต่างลักษณะการดูดซับ ระหว่างสารประกอบต่างชนิดกันมีข้อได้เปรียบกว่าแบบจำลอง Fre เนื่องจากมีพารามิเตอร์ E สามารถอธิบายระดับของการถ่ายโอนพลังงานขณะเกิดการดูดซับซึ่งส่งผลต่อปริมาณของการดูดซับได้

#### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่สนับสนุนเงินทุนวิจัย และภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ให้การสนับสนุนสถานที่ดำเนินการวิจัยและอุปกรณ์วิจัย

#### เอกสารอ้างอิง

- Allen, J.O., Sarofim, Smith, A.F. (1999). Thermodynamic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Subcooled Liquid State. Polycycl.Aromat. Compound. Vol 13, 261-283.

- Boving, T.B. and Zhang, W. (2004). Removal of Aqueous-Phase Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Using Aspen Wood Fibers. *Chemosphere*. Vol 54, 831-839.
- Bucheli, T.D. and Gustafsson, O. (2000). Quantification of the Soot-Water Distribution Coefficient of PAHs Provides Mechanistic Basis for Enhanced Sorption Observations. *Environmental Science & Technology*. Vol 34, 5144-5151.
- Donohue, M.D. and Aranovich, G.L. (1998). Classification of Gibbs Adsorption Isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol 76-77, 137-152
- Grathwohl, P. and Rahman, M. (2002). Partitioning and Pore-Filling: Solubility-Normalized Sorption Isotherms of Nonionic Organic Contaminant in Soils and Sediments. *Israel Journal of Chemistry*. Vol 42, 67-75.
- Jonker, M.T.O. and Koelmans, A.A. (2002). Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Soot and Soot-like Materials in the Aqueous Environment: Mechanistic Consideration. *Environmental Science & Technology*. Vol 36, 3725-3734.
- Kleineidam, S. Schoth, C and Grathwohl, P. (2002). Solubility-Normalized Combined Adsorption-Partitioning Sorption Isotherms for Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*. Vol 36, 4689-4697.
- Li, Z. Pan, Z. and Dai, S. (2004). Nitrogen Adsorption Characterization of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Acid Modification. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol 277, 35-42.
- Long, C. Li, A. Wu, H. Liu, F. and Zhang, Q. (2008a). Polanyi-based Models for the Adsorption of Naphthalene from Aqueous Solutions onto Nonpolar Polymeric Adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol 319, 12-18.
- Long, C. Lua, J. D. Li, A. Hub, D. Liu, F. and Zhang, Q. (2008b). Adsorption of Naphthalene onto the Carbon Adsorbent from Waste Ion Exchange Resin: Equilibrium and Kinetic Characteristics. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 150: 656-661.
- Mackay, D. Seth, R and Muncke, J. (1999). Estimating the Organic Carbon Partition Coefficient and Its Variability for Hydrophobic Chemicals. *Environmental Science & Technology*. Vol 33, 2390-2394.
- Sun, H. and Zhou, Z. (2008). Impact of Charcoal Characteristics on Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Chemosphere*. Vol 71, 2113 - 2120.
- Wikipedia-The free encyclopedia Home Page, (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. Available online: [http://en.wikipedia.org/wiki/polycyclic\\_aromatic\\_hydrocarbon](http://en.wikipedia.org/wiki/polycyclic_aromatic_hydrocarbon) May. 31, 2008.